Über die

Löslichkeit des Zinns

durch Weinsäure

unter verschiedenen Bedingungen des

praktischen Lebens.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen medizinischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ferd. Müller

approb. Arzt

aus

Wittlich.

ACAD.
LUDOVIC.
BIBL.

WÜRZBURG.

Buchdruckerei F. Staudenraus (vorm. Fleischmann).

1905.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Würzburg.

Referent:

Herr Prof. Dr. K. B. Lehmann.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0048

Herr L. Schüller hat in seiner Arbeit — „Orientierungsversuche über die Löslichkeit des Zinns unter verschiedenen Bedingungen des praktischen Lebens“ — über eine Reihe von theoretischen Fragen berichtet, die auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Lehmann im hiesigen hygienischen Institute von ihm und mir untersucht wurden. Es handelte sich dabei um folgende Punkte:

1. Welche Bedeutung hat für die Lösung des Zinns in Konservenbüchsen der Luftzutritt zum Büchseninhalt?
2. Hat die Blechbeschaffenheit, resp. die Güte der Verzinnung eine wesentliche Bedeutung?
3. Wird die Zinnlösung durch die gleichzeitige Anwesenheit von metallischem Eisen beeinflusst?

Bei der Untersuchung dieser Fragen wurden recht interessante Resultate erhalten, die aber noch nicht ausreichten; deshalb wurde mir die Aufgabe gestellt, eine Serie von neuen Versuchen über die Zinnlöslichkeit durch Weinsäure unter verschiedenen Bedingungen aufzustellen.

Durch liebenswürdiges Entgegenkommen des Herrn Konserven- und Schokoladefabrikanten F. W. Wucherer stand mir eine Anzahl von Konservenbüchsen zur Verfügung, die aus drei verschiedenen Blechmarken — H, R und D — hergestellt waren. Ausserdem war bei der Hälfte der Büchsen von jeder Marke die Innenfläche lackiert, während die andere Hälfte unlackiert war. Zur Füllung wurde 1%ige sterile Weinsäure verwendet, worauf dann die Büchsen in der Fabrik kunstgerecht verlötet wurden. Die Versuchsreihe bestand schliesslich aus folgenden Büchsen:

Büchse							
Nr.	1	blank	mit	850	ccm	Inhalt	Marke H
„	2	lackiert	„	850	„	„	
„	3	blank	„	850	„	„	
„	4	lackiert	„	850	„	„	
„	5	blank	„	800	„	„	
„	6	lackiert	„	800	„	„	
„	7	blank	„	800	„	„	
„	8	lackiert	„	800	„	„	
„	9	blank	„	300	„	„	
„	10	lackiert	„	300	„	„	
Nr.	11	blank	mit	850	ccm	Inhalt	Marke R
„	12	lackiert	„	850	„	„	
„	13	blank	„	850	„	„	
„	14	lackiert	„	850	„	„	
„	15	blank	„	800	„	„	

Nr. 16	lackiert	mit	800	ccm	Inhalt	Marke R
„ 17	blank	„	800	„	„	
„ 18	lackiert	„	800	„	„	
„ 19	blank	„	300	„	„	
„ 20	lackiert	„	300	„	„	
Nr. 21	blank	mit	850	ccm	Inhalt	Marke D
„ 22	lackiert	„	850	„	„	
„ 23	blank	„	850	„	„	
„ 24	lackiert	„	850	„	„	
„ 25	blank	„	800	„	„	
„ 26	lackiert	„	800	„	„	
„ 27	blank	„	800	„	„	
„ 28	lackiert	„	800	„	„	
„ 29	blank	„	300	„	„	
„ 30	lackiert	„	300	„	„	

Ich darf noch bemerken, dass ich ausser einer Abhandlung von Herrn Professor L e h m a n n — „Untersuchungen über die hygienische Bedeutung des Zinns, insbesondere in Konserven“ — keine Literaturstudien gemacht habe.

Methode:

Die Zinnbestimmung geschah in allen Fällen nach folgender Methode:

In die schwachsaure, das Zinn in Lösung enthaltende Flüssigkeit wurde solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn als Schwefelzinn ausgefällt war. Dieses wurde abfiltriert, in das Filtrat zur Kontrolle nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und der evtl. noch auftretende Niederschlag zu dem ersten gegeben. Erwies sich das so erhaltene Schwefelzinn durch die schwärzliche Farbe noch als mehr oder weniger eisenhaltig — wie dies bei den Büchsen mit 300 ccm Inhalt der Fall war — so wurde es mit heisser Salzsäure gelöst und ein zweites Mal mit Schwefelwasserstoff kunstgerecht gefällt. Das so erhaltene zitronengelbe reine Schwefelzinn wurde auf dem Filter getrocknet, dann geglüht und als Zinnoxyd gewogen, woraus dann die Menge des darin enthaltenen reinen Zinns berechnet wurde.

Nach vier Wochen wurden folgende Büchsen untersucht:

Büchse				
Nr.	1	blank	850 ccm	H
„	2	lackiert	850 „	H
„	5	blank	800 „	H
„	6	lackiert	800 „	H
Nr.	11	blank	850 ccm	R
„	12	lackiert	850 „	R

Nr. 15	blank	800	ccm	R
„ 16	lackiert	800	„	
„ 19	blank	00	„	
„ 20	lackiert	00	„	
Nr. 21	blank	850	ccm	D
„ 22	lackiert	850	„	
„ 25	blank	800	„	
„ 26	lackiert	800	„	

Die Büchsen wurden nach der Öffnung geleert, mit destilliertem Wasser nachgespült und dann einer eingehenden Betrachtung unterworfen. Zur Bestimmung des Zinngehaltes untersuchte ich die Hälfte des jeweiligen Inhaltes. (425 resp. 400 resp. 150 ccm.) Es sei auch gleich hier gesagt, dass in keiner Büchse ein Bodensatz vorhanden, dass die Weinsäure in allen vollständig klar und endlich dass keine durchgefressen war.

Der Büchsenbefund war folgender:

Marke H.

Büchse Nr. 1 blank, 850 ccm Inhalt:

Die ganze Innenfläche der Büchse ist mit Moirée bedeckt. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist ein deutlicher, grau-schwarzer Streifen, der sich nicht abwischen lässt. An den Lötstellen ist nirgendwo Rost bemerkbar. Die Büchse scheint an keiner Stelle stärker angegriffen zu sein.

Zinngehalt: 85,28 mgr.

Büchse Nr. 2 lackiert, 850 ccm Inhalt:

Der Lack und die ganze Innenfläche der Büchse ist vollständig intakt. Unter dem Lack, der sich auch nicht abwischen lässt, sieht man kein Moirée.

Zinngehalt: 33,28 mgr.

Büchse Nr. 5 blank, 800 ccm Inhalt:

Es ist starke Moiréebildung an der ganzen Büchseninnenfläche. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels sieht man deutlich einen grau-schwarzen Streifen, der sich nicht abwischen lässt. Rost ist nirgendwo bemerkbar, und die Büchse scheint an keiner Stelle stärker angegriffen zu sein.

Zinngehalt: 117,92 mgr.

Büchse Nr. 6 lackiert, 800 ccm Inhalt:

Der Lack ist an einigen wenigen Stellen angegriffen. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist ein deutlicher, hellerer Streifen zu sehen. Unter dem Lack scheint deutliche Moiréebildung durch. Abwischen lässt sich der Lack jedoch nicht.

Zinngehalt: 35,04 mgr.

Büchse Nr. 11 blank, 850 ccm Inhalt:

Marke R.

Die Innenfläche der Büchse ist ganz intakt, kein Rost, an keiner Stelle ist die Büchse stärker angegriffen. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels zeigt sich ein schwarz-grauer Streifen; Moiréebildung schwach entwickelt.

Zinngehalt: 46,24 mgr.

Büchse Nr. 12 lackiert, 850 ccm Inhalt:

Im obern Drittel der Büchse sind zahlreiche, vom Lack entblösste kleine Stellen; sonst zeigt sich keine Veränderung. Man sieht weder einen helleren Streifen noch Rost. Unter dem Lack ist kein Moirée sichtbar. Der Lack lässt sich nicht abwischen.

Zinngehalt: 24,96 mgr.

Büchse Nr. 15 blank, 800 ccm Inhalt:

Die Innenfläche der Büchse ist vollständig mit Moirée bedeckt. Rost ist nicht bemerkbar. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels befindet sich ein die ganze Innenfläche der Büchse umziehender, schwärzlicher Streifen. Nirgends ist die Büchse stärker angegriffen.

Zinngehalt: 93,60 mgr.

Büchse Nr. 16 lackiert, 800 ccm Inhalt:

Büchseninnenfläche und Lack sind vollständig intakt. Ein schwarzer Streifen oder Rost ist nicht zu bemerken. Durch den Lack, der sich nirgendwo abwischen lässt, scheint deutlich Moirée durch.

Zinngehalt: 32,96 mgr.

Büchse Nr. 19 blank, 300 ccm Inhalt:

Die Innenfläche dieser Büchse zeigt starke Veränderungen. An dem über der Säure befindlichen Teile ist äusserst starke Moiréebildung vorhanden. Der mit der Säure in direkter Berührung gewesene Teil ist schwärzlich verfärbt; diese Verfärbung ist

nach oben scharf begrenzt, setzt sich aber nach unten hin mit abnehmender Intensität fort, um etwa ein Zentimeter vom Boden entfernt in starke Moiréebildung überzugehen, die auch die ganze Bodenfläche bedeckt. Oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ist die Innenfläche der Büchse, sowie des Deckels und auch die senkrechte Lötstelle an zahlreichen Stellen mit Rost bedeckt. Die Roststellen reichen nur bis zur Flüssigkeitshöhe.

Zinngehalt: 354,84 mgr.

Büchse Nr. 20 lackiert, 300 ccm Inhalt:

Die Weinsäure ist etwas grünlich verfärbt (durch weinsaures Eisenoxyd). An der Lötstelle des Bodens fehlt der Lack stellenweise, sonst ist keine Veränderung bemerkbar. An der Innenfläche des Deckels, sowie an der senkrechten Lötstelle ist etwas Rost zu sehen. Überall scheint unter dem Lack Moirée durch; abwischen lässt sich der Lack nicht.

Zinngehalt: 49,56 mgr.

Marke D.

Büchse Nr. 21 blank, 850 ccm Inhalt:

Die Moiréebildung ist nur schwach entwickelt und zwar blos im obersten Teile der Büchse. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist ein schwarzer Streifen sichtbar. Rost ist nicht vorhanden.

Zinngehalt: 46,24 mgr.

Büchse Nr. 22 lackiert, 850 ccm Inhalt:

Die Innenfläche ist ganz intakt, mit Ausnahme einiger Stellen an dem senkrechten Lötstreifen, an

denen der Lack fehlt. Rost ist nirgendwo zu bemerken, ebenso kein dunkler Streifen. Moiréebildung ist nicht vorhanden; der Lack lässt sich nicht abwischen.

Zinngehalt: 22,76 mgr.

Büchse Nr. 25 blank, 800 ccm Inhalt:

An der Büchseninnenfläche ist kein Rost zu bemerken; dagegen ist die Moiréebildung etwas deutlicher als in Büchse Nr. 21, immerhin ist sie nur sehr schwach entwickelt. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels befindet sich ein deutlicher Streifen.

Zinngehalt: 59,02 mgr.

Büchse Nr. 26 lackiert, 800 ccm Inhalt:

Nur an der Lötstelle sind einige kleine, vom Lack entblösste Stellen, aber kein Rost zu sehen. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels befindet sich ein deutlicher dunkler Streifen. Von Moiréebildung ist nichts zu bemerken. Der Lack lässt sich an keiner Stelle abwischen.

Zinngehalt: 38,56 mgr.

Der Rest der Büchsen wurde nach drei Monaten unversucht. Es zeigte sich bei:

Marke H.

Büchse Nr. 3 blank, 850 ccm Inhalt:

eine leichte Moiréebildung aber kein Rost. Am Flüssigkeitsspiegel ist ein deutlicher, grau-schwarzer Streifen bemerkbar. Die Lötstellen sind unverändert.

Zinngehalt: 99,52 mgr.

Büchse Nr. 4 lackiert, 850 ccm Inhalt:

Unter dem Lack ist eine deutliche Moiréebildung sichtbar. Der über der Flüssigkeit befindliche Teil der Büchse ist vom Lack völlig entblösst. Die übrige Lackierung ist unversehrt und lässt sich nicht abwischen. Rost ist nicht vorhanden.

Zinngehalt: 34,56 mgr.

Büchse Nr. 7 blank, 800 ccm Inhalt:

Die ganze Büchseninnenfläche sowie der Deckel sind mit Moirée bedeckt. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist ein deutlicher, schwarzer Streifen. Die Lötstellen sind unverändert; Rost ist nicht zu sehen. — Sonst scheint die Büchse nirgendwo stärker angegriffen zu sein. Die Moiréebildung ist stärker als in Büchse Nr. 3.

Zinngehalt: 103,68 mgr.

Büchse Nr. 8 lackiert, 800 ccm Inhalt:

Die Lackierung ist bis auf den die Flüssigkeit überragenden Teil, wo sie vollständig abgelöst ist, ganz unbeeinflusst und lässt sich nicht abwischen. Rost ist nicht zu bemerken, doch scheint überall Moirée durch.

Zinngehalt: 43,84 mgr.

Büchse Nr. 9 blank, 300 ccm Inhalt:

Die ganze Büchseninnenfläche (inkl. Deckel) ist mit sehr starkem Moirée bedeckt. Derjenige Teil der

Büchse, der mit der Säure direkt in Berührung war, zeigt eine gleichmässige schwarz-graue Verfärbung, die nach oben gegen den lufthaltigen Teil scharf abschneidet. Die senkrechte Lötstelle ist oberhalb des Säurespiegels stark rostig; ebenso ist noch an verschiedenen andern Stellen der Büchseninnenwand Rost. Durchgefressen ist die Büchse nicht.

Zinngehalt: 244,80 mgr.

Büchse Nr. 10 lackiert, 300 ccm Inhalt:

Nur wenig Moirée scheint durch. Ein schwarzer Streifen als Grenze zwischen dem luft- und säurehaltigen Teil der Büchse fehlt, wie auch überhaupt zwischen diesen beiden Teilen kein Unterschied zu konstatatieren ist, ausser dass an der senkrechten Lötstelle der Lack fehlt (bis zum Säurespiegel) und die Büchse dort rostig ist. Sonst ist sie nirgendwo stärker angegriffen. Abwischen lässt sich der Lack nicht.

Zinngehalt: 84,30 mgr.

Marke R.

Büchse Nr. 13 blank, 850 ccm Inhalt:

Das Büchseninnere zeigt nur ganz geringe Moiréebildung, sonst aber gar keine Veränderungen.

Zinngehalt: 66,24 mgr.

Büchse Nr. 14 lackiert, 850 ccm Inhalt:

Diese Büchse zeigt ebenso wie die vorhergehende nur wenig durchschimmerndes Moirée; sonst ist sie tadellos.

Zinngehalt: 38,03 mgr.

Büchse Nr. 17 blank, 800 ccm Inhalt:

In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist wiederum ein deutlicher Streifen. Sonst sind ausser einer nicht sehr starken Moiréebildung keine Veränderungen zu sehen. Kein Rost.

Zinngehalt: 70,72 mgr.

Büchse Nr. 18 lackiert, 800 ccm Inhalt:

An dieser Büchse sind überhaupt keine Veränderungen zu bemerken. Das Innere der Büchse ist völlig unverändert. Es ist weder ein schwarzer Streifen, noch lackfreie Stellen oder Rost da. Moirée scheint ebenfalls nicht durch. Die Lackierung ist noch tadellos.

Zinngehalt: 42,56 mgr.

Marke D.

Büchse Nr. 23 blank, 850 ccm Inhalt:

Ausser einer geringen Moiréeentwicklung ist ein dunkler Streifen in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels die einzige sichtbare Veränderung.

Zinngehalt: 75,52 mgr.

Büchse Nr. 24 lackiert, 850 ccm Inhalt:

Bei dieser Büchse scheint die Lackierung nicht ganz tadellos gewesen zu sein. Trotzdem aber ist weder ein abgrenzender Streifen, noch Moirée oder Rost zu sehen. Der Lack lässt sich auch nicht abwischen.

Zinngehalt: 41,60 mgr.

Büchse Nr. 27 blank, 800 ccm Inhalt:

Stärkere Angriffspunkte oder Rost sind nicht vorhanden. Die Moiréebildung ist äusserst schwach, dagegen ist der Grenzstreifen sehr gut ausgeprägt.

Zinngehalt: 83,84 mgr.

Büchse Nr. 28 lackiert, 800 ccm Inhalt:

Die Moiréebildung ist hier sehr deutlich. Stärkere Angriffspunkte fehlen. Der Lack ist überall unversehrt bis auf die senkrechte Lötstelle; dort ist er etwas aufgelockert und lässt sich leicht abwischen. Hier ist auch Rost vorhanden.

Zinngehalt: 39,04 mgr.

Büchse Nr. 29 blank, 300 ccm Inhalt:

Vom Säurespiegel erstreckt sich nach unten hin eine starke, gleichmässige, graue Verfärbung, die aber den Boden der Büchse nicht erreicht, sondern ca. $1^1/_2$—2 cm oberhalb desselben in sehr starke Moiréebildung übergeht. Ebenso starkes Moirée bedeckt die Wand des lufthaltigen Teiles der Büchse. Oberhalb

der Flüssigkeit zeigt die senkrechte Lötstelle starke Rostbildung; desgleichen ist auch der Deckel und die übrige Wandung vielfach rostig.

Zinngehalt: 334,08 mgr.

Büchse Nr. 30 lackiert, 300 ccm Inhalt:

Die Veränderungen der Innenfläche sind bei dieser Büchse wie bei der vorhergehenden ebenfalls sehr starke. Es scheint zwar kein Moirée durch und ein Grenzstreifen ist ebenfalls nicht zu sehen, aber die Lackierung ist sehr defekt. Sie fehlt an verschiedenen Stellen des Bodens und der mit der Luft in Berührung gewesenen Teile der Büchse. Hier und am Deckel kann der Lack auch leicht abgewischt werden. Die senkrechte Lötstelle ist bis zur Flüssigkeitshöhe stark mit Rost bedeckt; ebenso sind am Deckel und an dem übrigen mit der Luft in Berührung gewesenen Teil der Büchse zahlreiche rostige Stellen.

Zinngehalt: 100,59 mgr.

Wenn ich nun das Ergebnis dieser Untersuchungen kurz zusammen fassen darf, so geht daraus hervor, dass die unlackierten Büchsen die meiste Moiréebildung zeigen und zwar ist sie um so stärker, je grössere Luftmengen die Büchsen enthalten. Die verschiedenen Blechmarken zeigen ebenfalls in Bezug auf Moiréebildung einige Verschiedenheiten, denn in den aus der Marke D. hergestellten Büchsen ist weniger

Moirée als in den aus den beiden andern Marken gefertigten, die annähernd gleich starke Moiréebildung haben. Dass sich auch an Stellen, die nicht direkt mit der Weinsäure in Berührung waren, Moirée fand, welches ja das erste Stadium des sichtbaren Angriffs ist, ist so zu erklären, dass es sich durch Kapillarität dahin fortgesetzt hat.

Zur nochmaligen übersichtlichen Darstellung der in den einzelnen Büchsen gelösten Zinnmengen, diene folgende Tabelle:

Marke	Büchsen mit 850 ccm Inhalt				Büchsen mit 800 ccm Inhalt				Büchsen mit 300 ccm Inhalt			
	Nach 4 Wochen		Nach 3 Monaten		Nach 4 Wochen		Nach 3 Monaten		Nach 4 Wochen		Nach 3 Monaten	
	blank	lackiert	blank	lackiert	blank	lackiert	blank	lackiert	blank	lackiert	blank	lackiert
H.	85,28	33,28	99,52	34,56	117,92	35,04	103,68	43,84			244,80	84,30
R.	46,24	24,96	66,29	38,30	93,60	32,96	70,72	42,56	357,87	49,56		
D.	58,88	22,72	75,52	41,60	59,21	38,56	83,84	39,40			334,80	100,59

a) Die Zahlen bedeuten die in den Büchsen gelösten Zinnmengen in mgr.

b) Die senkrechten Reihen der Tabelle sind bezüglich des Einflusses der Verzinnung der verschiedenen Blechmarken, die wagrechten bezüglich des Einflusses der Lackierung, der Zeit und des verschiedenen Luftgehaltes auf die Löslichkeit des Zinns zu vergleichen.

Diese Tabelle zeigt also:

I. Die Verzinnung der verschiedenen Bleche ist von Einfluss auf die Löslichkeit des Zinns; denn in den aus der Marke H. hergestellten Büchsen ist durchschnittlich viel mehr Zinn gelöst, als in den aus den beiden andern Blechmarken gefertigten, trotzdem bei der ersteren die Verzinnung um 28,7 % schwächer ist als bei den andern. Diese sind fast ganz gleich verzinnt und sind ziemlich gleichmässig angegriffen.

II. Die Lackierung bildet einen guten Schutz, denn sie setzt, wie klar ersichtlich ist, die gelösten Zinnmengen ganz bedeutend herab.

III. Die Zeitdauer der Säureeinwirkung ist nur von ganz untergeordnetem Einfluss, dagegen kommt

IV. der Luft eine alle anderen Einflüsse weit übertreffende Bedeutung bei der Zinnlösung zu. Sie ist — von der Lackierung abgesehen — der praktisch allein in Frage kommende Faktor, denn die grossen gelösten Zinnmengen, die in den Büchsen mit 300 ccm Säure enthalten sind, können durch keinen anderen Umstand, als eben durch den grösseren Luftgehalt bedingt sein.

Dass gerade die Büchsen, in denen am meisten Zinn gelöst war, starke Rostbildung zeigten, beweist nicht, dass das freiliegende Eisen die Lösung dieser grossen Zinnmengen verursachte; denn zunächst geht aus den diesbezüglichen früher

angestellten Versuchen meines Kollegen hervor, dass das Eisen gar keinen Einfluss auf die Lösung des Zinns hat; und dann ist auch die Rostbildung nicht das primäre, sondern zuerst musste das Zinn gelöst sein, ehe sich auf dem dann der Luft zugänglichen Eisenblech Rost bilden konnte.

Ich darf schliesslich noch mit Freude konstatieren, dass — nach der Versicherung von Herrn Professor Lehmann — die von meinem Freunde und mir nach seinem Plane angestellten Untersuchungen auch den Schlüssel für die Verschiedenheit der früheren Ergebnisse geliefert haben. Unzweifelhaft wurden die starken Zinnangriffe nur dann erhalten, wenn der Verschluss der Büchsen kein tadelloser war. Es wird dies von den Herren Walther und Derken noch näher ausgeführt werden.

Zum Schlusse ist es mir noch eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Lehmann für die gütige Überlassung der Arbeit, sowie für die Anleitungen, welche er mir bei der Ausführung gegeben hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.